

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316383

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C08L 51/04
C08L 51/04
C08K 5/523
C08L 71/12
C08L 71/12

(21)Application number : 06-109849

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1994

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

(54) GOOD-FLOWABILITY FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN SHOCK RESISTANCE AND STIFFNESS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a styrene resin composition having markedly increased shock resistance and stiffness and excellent flame retardancy, heat resistance and flowability.

CONSTITUTION: This flame-retardant resin composition comprises a rubber-modified styrene resin, polyphenylene ether and an organophosphorus compound bearing hydroxyl-containing aromatic phosphate groups wherein the composition includes small particles of rubber having the weight-average particle diameter of the rubber-modified styrene resin ranging from 0.1-0.9 μ m and large particles of rubber having 1.0-3.0 μ m weight average particle diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-316383

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K Y			
	L K X			
C 0 8 K 5/523				
C 0 8 L 71/12	L Q M			
	L Q P			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平6-109849

(22)出願日 平成6年(1994)5月24日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 衝撃強度と剛性の優れた良流動難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 衝撃強度と剛性が著しく高く、かつ難燃性、耐熱性、及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物の提供。

【構成】 ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルおよびヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを有する有機リン化合物とからなる樹脂組成物であって、該ゴム変性スチレン系樹脂のゴム粒子の重量平均粒子径が、0.1～0.9 μ mの範囲にある小粒子ゴムと重量平均粒子径が、1.0～3.0 μ mの範囲にある大粒子ゴムからなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム変性スチレン系樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル、(C) ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを有する有機リン化合物からなる樹脂組成物であって、該(A) ゴム変性スチレン系樹脂のゴム粒子が重量平均粒子径が、0.1~0.9 μ mの範囲にある小粒子ゴムと、重量平均粒子径が、1.0~3.0 μ mの範囲にある大粒子ゴムからなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は衝撃強度と剛性の優れた難燃性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、衝撃強度、剛性、難燃性、耐熱性、及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 スチレン系樹脂は、寸法安定性、成形性に優れることに加え、剛性、電気絶縁性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、スチレン系樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。

【0003】 スチレン系樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤をスチレン系樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、家電製品、OA機器等に対する米国UL（アンダーライターズ・ラボラトリー）垂直法燃焼試験の規制が年とともに厳しくなってきた事や、軽量化、経済性向上の為、製品、部品の肉厚が薄くなってきたことで、燃焼時に火種が滴下し、このため他の製品や部品を損傷するといったことが発生したり、また機械的性質、特に製品の梱包落下時の実用強度として重要な衝撃強度が低下するという問題も起こっている。

【0004】 そして、家電部品の薄肉化や家電部品の大型化の必要性が生じた場合には、従来以上に剛性が要求される。しかしながら、剛性を向上させるためにゴム量を削減すると衝撃強度、特に面衝撃強度の低下が著しく、二律背反の技術的制約があった。スチレン系樹脂の衝撃強度を向上させる方法として、特開昭60-223850号公報には、小粒子ゴム（0.7~1.1 μ m）と大粒子ゴム（3.0~7.0 μ m）から構成されるゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルからなる樹脂組成物が開示されている。該公報の樹脂組成物は、耐クラック性を改良することを意図した組成物であり、特定の難燃剤と特定のゴム粒子径分布により、難燃性と衝撃強度のバランス特性が改良されることは開示されていない。

【0005】 また、特開昭57-153035号公報には、小粒子ゴム（1.5 μ m以下）と大粒子ゴム（3.0

0 μ m以上）から構成されるゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルチレンと防炎添加剤からなる絶消し性と難燃性の改良を意図した樹脂組成物が開示されている。しかし、難燃性と衝撃強度および流動性とのバランスの改良という点で問題が残されている。

【0006】 さらには、特開平1-223158号公報には、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとフェノール樹脂との組み合わせが開示されている。しかし、フェノール樹脂と上記ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとの組み合わせにより、耐熱性を保持しつつ、流動性を向上させ、熱可塑性樹脂の生計加工性改良剤としての効果は開示されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち衝撃強度、剛性、難燃性、耐熱性及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはスチレン系樹脂の衝撃強度と剛性の改良技術を鋭意検討した結果、特定のゴム粒子径分布を有するゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとを組み合わせることにより、驚くべきことに難燃性、流動性、及び耐熱性を保持しつつ、衝撃強度と剛性を飛躍的に向上させることが可能になることを見出し、本発明に到達した。

【0009】 即ち、本発明は、(A) ゴム変性スチレン系樹脂、(B) ポリフェニレンエーテル、(C) ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを有する有機リン化合物からなる樹脂組成物であって、該(A) ゴム変性スチレン系樹脂のゴム粒子が重量平均粒子径が、0.1~0.9 μ mの範囲にある小粒子ゴムと重量平均粒子径が、1.0~3.0 μ mの範囲にある大粒子ゴムからなることを特徴とする難燃性樹脂組成物、である。

【0010】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明の難燃性樹脂組成物は、特定のゴム粒子径分布を有する(A) ゴム変性スチレン系樹脂と(B) ポリフェニレンエーテルと(C) ヒドロキシル基芳香族系リン酸エステルを有する有機リン化合物からなる物である。上記(A) ゴム変性スチレン系樹脂は、成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担う。(B) ポリフェニレンエーテルは(A) ゴム変性スチレン系樹脂の熱分解を抑制したり、または燃焼時に成形体表面に炭化被膜を形成して難燃性を付与する。(C) ヒドロキシル基芳香族系リン酸エステルを有する有機リン化合物成分は難燃剤であり、成形加工改良剤でもある。難燃剤としては、燃焼時に固相では、(B) ポリフェニレンエーテル成分の脱水剤として作用し、炭化被膜の形成を促進し、気相では燃焼ラジカルの捕捉剤として作用する。また、成形加工改良剤としては、耐熱性と衝撃強度

を保持しつつ、成形加工流動性を向上させる。

【0011】ここで、(A) ゴム変性スチレン系樹脂において、特定の大粒子ゴムと特定の小粒子ゴムの組み合わせが重要である。両者の組み合わせにより粒子間距離が小さくなり、クレーズが連なり、クレーズ間の相互作用が増大し衝撃強度が向上する。本発明の難燃性樹脂組成物は、次に、難燃剤であると同時に成形加工性改良剤でもある(C) ヒドロキシル基芳香族系リン酸エステルを有する有機リン化合物を含有することが重要である。

【0012】芳香族リン酸エステルがヒドロキシル基を有することにより、(A) ゴム変性スチレン系樹脂、(B) ポリフェニレンエーテルからなる樹脂成分との間に部分相溶性が発現する。この部分相溶性の指標として樹脂成分と(C) ヒドロキシル基芳香族系リン酸エステルを有する有機リン化合物成分中のヒドロキシル基含有リン酸エステルとの溶解性パラメーター (Solubility Parameter: SP値) の差が1.0 ~ 2.0 [単位: $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$] の範囲にあることが好ましい。

【0013】その結果、成形加工時には、上記リン酸エステルが可塑化を促進し、流動性向上剤として作用し、一方、成形体としての使用時には両者の部分相溶性のために上記リン酸エステルがやや相分離することにより耐熱性が向上する。本発明者らは、この部分相溶性こそが、耐熱性を保持しつつ、流動性を大幅に向上させる原理であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】本発明に用いる(A) ゴム変性スチレン系樹脂は、ゴム成分を必須成分とするが、ゴム変性スチレン系樹脂を主体にポリスチレン等のゴム非変性スチレン系樹脂を含有したスチレン系樹脂をも含む。上記ゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0015】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が-30℃以下であることが必要であり、-30℃を越えると耐衝撃性が低下する。

【0016】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のア

クリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPDM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0017】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0018】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の熔融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0019】本発明におけるゴム変性スチレン系樹脂に添加するゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。上記範囲内では、特に耐衝撃性が向上する。

【0020】本発明に用いるゴム変性スチレン系樹脂のゴム粒子は、重量平均粒子径が、0.1~0.9 μm の範囲にある小粒子ゴムと、重量平均粒子径が、1.0~3.0 μm の範囲にある大粒子ゴムからなることが重要である。小粒子ゴムの重量平均粒子径が0.1 μm 未満では衝撃強度及び難燃性が低下し、0.9 μm を越えると、剛性及び外観(光沢)が低下する。また、大粒子ゴムの重量平均粒子径が1.0 μm 未満では衝撃強度及び難燃性が低下し、3.0 μm を越えると、衝撃強度、剛性及び外観(光沢)が低下する。

【0021】上記小粒子ゴムは、例えばスチレンと1, 3-ブタジエンとのブロック共重合体から得られるカプセル構造体(一つのゴム粒子内にただ一つのオクルージョンを有する粒子構造)であり、上記大粒子ゴムは、例えばポリブタジエンから得られるサラミ構造体(一つのゴム粒子内に複数のオクルージョンを有する粒子構造)であり、(A) ゴム変性スチレン系樹脂のゴム中の前者の比率は20~80重量%であり、後者のそれは80~

20重量%であることが好ましい。

【0022】また、上記スチレンと1, 3-ブタジエンとのブロック共重合体は、含まれるブタジエンの量が15~35重量%であることが好ましく、構造がSBSBまたはSBS(Sはスチレン重合体ブロック、Bは1, 3-ブタジエンあるいはブタジエンを主体とする重合体ブロックである)で示されるブロック共重合体である。

【0023】本発明に用いる(A)ゴム変性スチレン系樹脂は、小粒子ゴムを含有するゴム変性スチレン系樹脂と大粒子ゴムを含有するゴム変性スチレン系樹脂とを別々に作り、押出機等でブレンドすることにより製造するか、または小粒子ゴムと大粒子ゴムのゴム変性スチレン系樹脂を重合反応機にて混合することにより製造することができる。

【0024】具体的には、ゴム質重合体、単量体混合物、及び重合溶媒よりなる均一な重合原液を撹はん機付き連続多段式塊状重合反応機に供給し、連続的に重合、脱気する塊状重合法が好ましい。塊状重合法による製造の場合、ゴム粒子径の制御は、撹はん回転数で行ない、小粒子化は回転数を上げ、大粒子化は回転数を下げるこ

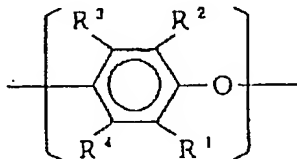
とによる。

【0025】本発明に用いるゴム変性スチレン系樹脂は、分子量の尺度である還元粘度 η_{sp}/c (0.5g/dl、トルエン溶液、30℃測定)が、0.30~0.80dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 η_{sp}/c に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤種と量、重合温度、溶剤、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

【0026】本発明に用いる(B)ポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する。)は、下記式で示される結合単位からなる単独重合体及び/又は共重合体である。

【0027】

【化1】



【0028】但し、R1、R2、R3、R4は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例

えば、米国特許第3, 306, 874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3, 306, 1075号明細書、米国特許第3, 257, 357号明細書、米国特許3, 257, 358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。

【0029】本発明にて用いる上記PPEの還元粘度(0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.70dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0030】本発明の難燃性樹脂組成物中の樹脂成分に、(A)ゴム変性スチレン系樹脂(以下、単に(A)成分、と略す)、(B)ポリフェニレンエーテル(以下、単に(B)成分と、略す)と相溶もしくは均一分散し得る熱可塑性樹脂を配合することができる。例えば、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。

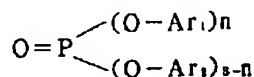
【0031】本発明に用いる(A)成分、(B)成分からなる樹脂成分の100重量部中に占める(B)成分の割合は、10~40重量部の範囲が好ましい。(B)成分が10重量部未満では、炭化残渣量が少なく難燃性が充分でなく、40重量部を越えると流動性が低下し、好ましくない。(B)成分のより好ましい範囲は15~30重量部である。

【0032】本発明に用いる(C)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを有する有機リン化合物(以下、単に(C)成分、と略す)の有機リン化合物は、ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルを必須成分とするが、ヒドロキシル基を含有しない有機リン化合物をも含むことができる。本発明に用いる(C)成分がヒドロキシル基を含有しない有機リン化合物を含む場合、両者の量比については、前者が20~80重量%、後者が80~20重量%であることが好ましい。

【0033】上記ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルは、トリクレジルフォスフェートやトリフェニルフォスフェートやそれらの縮合リン酸エステル等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステルであり、例えば下記の化合物である。

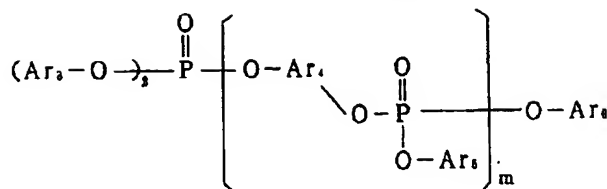
【0034】

【化2】



[0035]

* * 【化3】

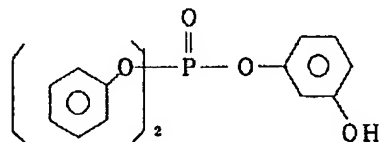


【0036】(但し、Ar1、Ar2、Ar3、Ar4、Ar5、Ar6はフェニル基、キシレン基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基から選ばれる芳香族基であり、リン酸エステル中に少なくとも1個のヒドロキシル基が上記芳香族基に置換されている。また、nは0~3の整数を表わし、mは1以上の整数を表わす。)

本発明に用いるヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に、ジフェニルレゾルシニルフォスフェート(下記化4の式)または、ジフェニルハイドロキニルフォスフェート(下記化5の式)が好ましく、その製造方法は、例えば特開平1-223158号公報に開示されており、フェノール、ヒドロキシフェノール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応により得られる。

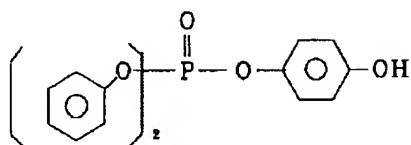
[0037]

【化4】



[0038]

【化5】



【0039】上記ヒドロキシル基を含有しない有機リン化合物は、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。

【0040】本発明の難燃性樹脂組成物に必要に応じ

て、(C)成分以外の難燃剤として、ハロゲン系、リン系及び無機系の難燃剤〔以下、(D)成分という〕を配合することができる。上記ハロゲン系難燃剤としては、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキシド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキシド、ポリジブロムフェニレンオキシド、デカブロムジフェニルオキシドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂等である。

【0041】前記リン系難燃剤としては、①赤リン、②無機系リン酸塩等が挙げられる。本発明において使用する上記①赤リンとは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

【0042】リン系難燃剤の前記②無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。また、(D)成分中の前記無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

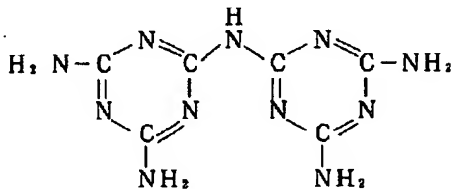
【0043】本発明の難燃性樹脂組成物に必要に応じ、①トリアジン骨格含有化合物、②ノボラック樹脂、

③含金属化合物、④シリコン樹脂、⑤シリコンオイル、⑥シリカ、⑦アラミド繊維、⑧フッ素系樹脂、⑨ポリアクリロニトリル繊維から選ばれる一種以上の難燃助剤〔以下、(E)成分という〕を配合することができる。

【0044】上記①トリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、メラム（下記化6）、メレム（下記化7）、メロン（600℃以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物）、メラミンシアヌレート（下記化8）、リン酸メラミン（下記化9）、サクシノグアナミン（下記化10）、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂（下記化11）、BTレジン（下記化12）等を挙げることができるが、耐揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

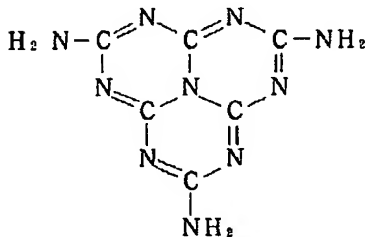
【0045】

【化6】



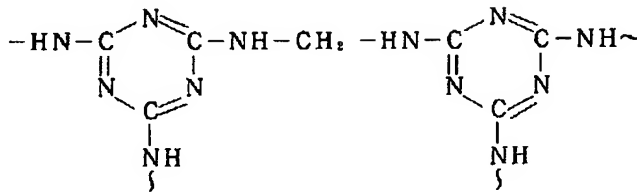
【0046】

【化7】



30

*



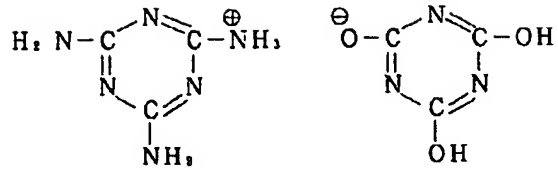
【0051】

40

【化12】

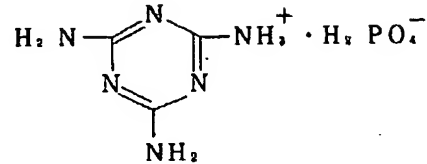
* 【0047】

【化8】



【0048】

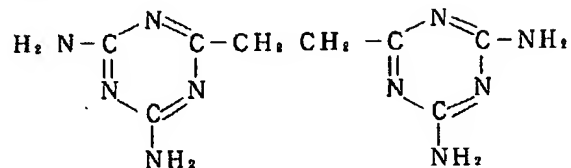
【化9】



【0049】

【化10】

20

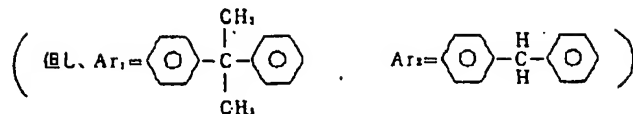
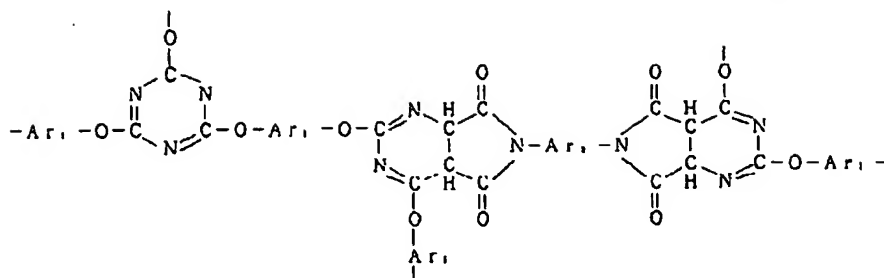


【0050】

【化11】

11

12

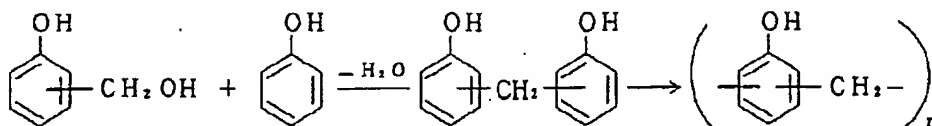
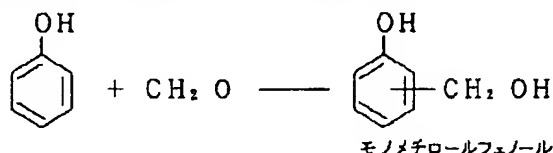


【0052】前記②ノボラック樹脂は、燃焼時の火種の滴下を抑制（耐ドリップ性）するための成分であり、かつヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルと併用する場合には、流動性と耐熱性の向上剤でもある。そして、その樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られる熱可塑*

*性樹脂であり、その製造方法は、「高分子実験学5『重縮合と重付加』p. 437～455（共立出版（株）」に記載されている。ノボラック樹脂製造の一例を下記化13に示す。

【0053】

【化13】



【0054】上記フェノール類は、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,5-ジメチルー、3,5-ジメチルー、2,3,5-トリメチルー、3,4,5-トリメチルー、*p*-*t*-ブチルー、*p*-*n*-オクチルー、*p*-ステアリルー、*p*-フェニルー、*p*-(2-フェニルエチル)-、*o*-イソプロピルー、*p*-イソプロピルー、*m*-イソプロピルー、*p*-メトキシ-、及び p -フェノキシフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノ、サリチルアルデヒド、サルチル酸、 p -ヒドロキシ安息香酸、メチル p -ヒドロキシベンゾエート、 p -シアノー、及び o -シアノフェノール、 p -ヒドロキシベンゼンスルホン酸、 p -ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシル p -ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート等である。

【0055】上記アルデヒド類は、ホルムアルデヒド、

アセトアルデヒド、 n -プロパナル、 n -ブタナル、イソプロパナル、イソブチルアルデヒド、3-メチル- n -ブタナル、ベンズアルデヒド、 p -トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等である。前記③含金属化合物は、金属酸化物及び/または金属粉である。上記金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の単体または、それらの複合体（合金）であり、上記金属粉は、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の単体または、それらの複合体である。

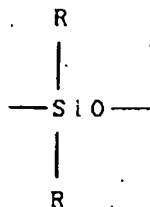
【0056】前記④シリコーン樹脂は、 SiO_2 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 R_2SiO 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ の構造単位を組み合わせてできる三次元網状構造を有するシリコーン樹脂である。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいは、フェニル基、ベンジル基

13

等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。ここで、特にビニル基を含有したシリコーン樹脂が好ましい。このようなシリコーン樹脂は、上記の構造単位に対応するオルガノハロシランを共加水分解して重合することにより得られる。前記⑤シリコーンオイルは、下記の式化14に示される化学結合単位からなるポリジオルガノシロキサンである。

【0057】

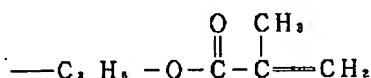
【化14】



【0058】上式中のRは、C1～8のアルキル基、C6～13のアリール基、下記の化15、化16で示される含ビニル基から選ばれる一種または二種以上の置換基であり、ここで、特に分子中ビニル基を含有することが好ましい。

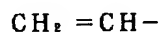
【0059】

【化15】



【0060】

【化16】



【0061】前記シリコーンオイルの粘度は、600～100000センチポイズ（25℃）が好ましく、さらに好ましくは90000～150000センチポイズ（25℃）である。前記⑥シリカは、無定形の二酸化ケイ素であり、特にシリカ表面に炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。

【0062】上記シランカップリング剤は、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（βメトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シラン、β-（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、及びN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等

14

のアミノシランである。ここで、特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、スチレン系樹脂に対しては、p-スチリルトリメトキシシランが好適である。

【0063】シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は、湿式法と乾式法に大別される。湿式法は、シリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法であり、乾式法は、ヘンシェルミキサーのような高速撹はん可能な機器の中にシリカを仕込み、撹はんしながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。

【0064】前記のアラミド繊維は、平均直径が1～500μmで平均繊維長が0.1～10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。前記⑧フッ素系樹脂は、更に一層、耐ドリップ性を向上させるための成分であり、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げるができる。また、耐ドリップ性を損わない程度に必要な応じて上記フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

【0065】これらのフッ素系樹脂の製造方法は、米国特許第2，393，697号明細書及び米国特許第2，534，058号明細書に開示され、例えばテトラフルオロエチレンを水性媒体中で過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等のラジカル開始剤を用いて、7～70kg/cm²の加圧下、0～200℃の温度で重合し、次いで懸濁液、分散液または乳濁液から凝析により、または沈殿によりポリテトラフルオロエチレン粉末が得られる。

【0066】ここで、フッ素系樹脂の融点以上で熔融混練することが好ましい。例えば、ポリテトラフルオロエチレンの場合、300～350℃の温度範囲で熔融することが好ましい。せん断力下、融点以上での熔融により、高度にフィブリル化し、配向結晶化する。そして、フッ素系樹脂が幹繊維に対して、枝分かれした特殊な高次構造を有するフッ素系樹脂が得られる。その結果として、三次元的に熱可塑性樹脂と絡み合い、成形体の熔融適下を抑制する。また、高せん断力を与えるために、ゴム変性樹脂（例えば、ゴム変性ポリスチレン）より、ポリフェニレンーテル等の熔融粘度の高い硬質樹脂中で熔融することが好ましい。

【0067】上記特殊な高次構造を有するフッ素系樹脂の製造方法は、フッ素系樹脂と熱可塑性樹脂と必要に応じて分散剤を、フッ素系樹脂の融点以上で熔融混練してマスターバッチを作製してから、熱可塑性樹脂、難燃剤

と熔融混練する二段プロセス法、または、サイドフィード可能なニゾーンからなる押出機を用い、前段で熱可塑性樹脂とフッ素系樹脂と必要に応じて分散剤を、フッ素系樹脂の融点以上で熔融混練し、後段で熔融温度を下げ、難燃剤をフィード、熔融混練する一段プロセス法等がある。

【0068】前記⑨ポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1~500 μ mで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400 $^{\circ}$ Cの空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。本発明の難燃性樹脂組成物に必要に応じて、①芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、②脂肪族炭化水素、③高級脂肪酸、④高級脂肪酸エステル、⑤高級脂肪酸アミド、⑥高級脂肪族アルコール、または⑦金属石鹸から選ばれる一種または二種以上の流動性向上剤〔以下、(F)成分という〕を配合することができる。

【0069】上記①共重合樹脂の芳香族ビニル単位は、(A)成分の説明において示した芳香族ビニル単位であり、アクリル酸エステル単位は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等の炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルである。ここで、共重合樹脂中のアクリル酸エステル単位の含量は、3~40重量%が好ましく、更には、5~20重量%が好適である。また、上記共重合樹脂の分子量の指標である溶液粘度（樹脂10重量%のMEK溶液、測定温度25 $^{\circ}$ C）が、2~10cP（センチポアズ）であることが好ましい。溶液粘度が2cP未満では、衝撃強度が低下し、一方、10cPを越えると流動性の向上効果が低下する。

【0070】前記②脂肪族炭化水素系加工助剤は、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成パラフィン、及びこれらの部分酸化物、あるいはフッ化物、塩化物等である。前記③高級脂肪酸は、カプロン酸、ヘキサデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フェニルステアリン酸、フェロン酸等の飽和脂肪酸、及びリシノール酸、リシンペライジン酸、9-オキシ12オクタデセン酸等の不飽和脂肪酸等である。

【0071】前記④高級脂肪酸エステルは、フェニルステアリン酸メチル、フェニルステアリン酸ブチル等の脂肪酸の1価アルコールエステル、及びフタル酸ジフェニルステアリンのフタル酸ジエステル等の多塩基酸の1価アルコールエステルであり、さらに、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、

ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、カプリン酸モノグリセリド、ベヘニン酸モノグリセリド等のグリセリン単量体の脂肪酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ポリグリセリンラウリン酸エステル等のポリグリセリンの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリアルキレンエーテルユニットを有する脂肪酸エステル、及びネオペンチルポリオールジステアリン酸エステル等のネオペンチルポリオール脂肪酸エステル等である。

【0072】前記⑤高級脂肪酸アミドは、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN, N'-2置換モノアミド等であり、さらに、メチレンビス（12-ヒドロキシフェニル）ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス（12-ヒドロキシフェニル）ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス（12-ヒドロキシフェニル）ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、及びm-キシリレンビス（12-ヒドロキシフェニル）ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドである。

【0073】前記⑥高級脂肪族アルコールは、ステアリルアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらに、ポリオキシエチレンアリル化エーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有するアリル化エーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクタチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロルヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有する2価アルコールである。

【0074】前記⑦金属石鹸は、上記ステアリン酸等の高級脂肪酸の、バリウムやカルシウムや亜鉛やアルミニウムやマグネシウム等の金属塩である。本発明の難燃性

樹脂組成物に必要に応じて、熱可塑性エラストマー〔以下、(G)成分という〕を配合することができ、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1, 2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系等であり、特にポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0075】上記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加されたブタブロック共重合体である。上記ブ

10 ロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、前記(A)成分の説明において記載した芳香族ビニル単量体であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0076】また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1, 3-ブタジエン、イソブレン等を挙げることができる。そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示

する場合、SB、S(BS)_n、(但し、nは1~3の整数)、S(BSB)_n、(但し、nは1~2の整数)のリニア-ブロック共重合体や、(SB)_nX(但し、nは3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で表示される、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、BSBの4型のリニア-ブロック共重合体が好ましい。

【0077】本発明の難燃性樹脂組成物は、(A)成分

30 としてゴム変性スチレン系樹脂を主成分とし、必要に応じてゴム非変性スチレン系樹脂を配合したスチレン系樹脂と、(B)成分を配合した樹脂成分、(C)成分としてヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを含有した有機リン化合物、(E)成分としてトリアジン骨格含有化合物、(F)成分として高級脂肪酸アミド、(G)成分としてスチレン-ブタジエンのブロック共重合体の組み合わせが好ましい。

【0078】本発明の難燃性樹脂組成物は、上記(A)成分、(B)成分からなる樹脂成分100重量部に対して、(C)成分の有機リン化合物が1~50重量部、(D)成分その他の難燃剤が0~30重量部、(E)成分の難燃助剤が0~40重量部、(F)流動性向上剤が0~20重量部、(G)成分の熱可塑性エラストマーが0~30重量部を配合することが好ましい。

【0079】ここで上記範囲内では、難燃性、成形加工性(流動性)、耐衝撃性及び耐熱性のバランス特性が優れている。本発明の難燃性樹脂組成物を熔融押出しする方法は、全成分を同時に熔融押出ししてもいいし、またはまず樹脂成分を熔融押出した後に、再度ポリマー添加

剤を熔融押出しする逐次的押出し法、あるいは複数ゾーンからなる押出機で前段で樹脂成分を熔融し、後段でポリマー添加剤を熔融押出しする一段押出法等がある。ここで、(A)成分としてゴム変性スチレン系樹脂、

(B)成分としてポリフェニレンエーテルからなる樹脂成分を用いた場合、上記一段押出法において、前段で(A)成分の一部と(B)成分を熔融し、後段で(A)成分の残部及び(C)成分等の樹脂成分以外の添加剤成分を熔融押出しすることができる。

10 【0080】本発明の難燃性樹脂組成物は、上記方法で熔融混練することにより得られるが、その際に酸化防止剤、紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、その他の無機系やハロゲン系難燃剤、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を必要に応じて添加することができる。このようにして得られた本発明の組成物を例えば、射出成形機または押出成形することにより、成形加工性(流動性)、難燃性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた成形品が得られる。

20 【0081】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

(1) ゴム重量平均粒子径

ゴム変性芳香族ビニル樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

30 (ここでN_iは、粒子がD_iであるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

【0082】(2) 還元粘度 η_{SP}/C

ゴム変性芳香族ビニル樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0083】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 t_1 を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 t_0 を測定し、以下の数式により算出した。

$$\eta_{SP}/C = (t_1 / t_0 - 1) / C \quad (C: \text{ポリマー濃度 } g/dl)$$

一方、(A)成分のPPEの還元粘度 η_{SP}/c については、0.1gをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、上記と同様に測定した。

【0084】(3) アイソット衝撃強さ

50 ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定し

た。(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(4) 面衝撃強度

ASTM-D1709に類似の方法で23℃で測定した。具体的には、デュボン衝撃試験機(東洋精機製作所)を用い、撃芯先端直径が6.4mmR、長さ5.2mmのダート(重錘200g)を受台直径9.5mm、穴深さ4.0mmの受台上の成形体(70mm角、厚み1mm又は2mmの成形体)表面に接触固定して、最高50cmの高さから、荷重を成形体に落下させて、成形体の50%が破壊する時の荷重の重量を50%破壊荷重とし、それに落下荷重を乗じて50%破壊エネルギーを算出した。この50%破壊エネルギーを面衝撃強度とした。単位はkgcmである。

【0085】(5) 引張強さ、引張伸度

ASTM-D638に準拠した方法で23℃で測定した。

(6) 曲げ強さ、曲げ弾性率

ASTM-D790に準拠した方法で23℃で測定した。ここで、曲げ弾性率を剛性の指標とした。

(7) ピカット軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(8) メルトフローレート(MFR)

流動性の指標でISO-R1133に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

【0086】(9) 難燃性

ポリブタジエン

スチレン

エチルベンゼン

α -メチルスチレン2量体

1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-

トリメチルシクロヘキサン

【0089】次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た(HIPS-1と称する)。得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 μ m、還元粘度 η_{sp}/c は0.53dl/gであった。次いで、ゴム種、ゴム量、ゴムの重量平均粒子径、及び還元粘度 η_{sp}/c の異なったHIPSを

*UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した。(1/8インチ試験片)

(10) 各成分の溶解性パラメーター(Solubility Parameter: SP値(δ))

Polymer Engineering and Science, 14, (2), 147 (1974)に記載のFedors式により算出した。

$$\delta = \sqrt{[\sum (\Delta e_1) / \sum (\Delta v_1)]}$$

[ここで、 Δe_1 : 各単位官能基当たりの凝集エネルギー、 Δv_1 : 各単位官能基当たりの分子容を示す。 δ [単位: (cal/cm³)^{1/2}]]

尚、共重合体またはブレンド物のSP値は、加成則が成立すると仮定し、単量体ユニットまたはブレンド物の各成分のSP値の重量比の比例配分により算出した。

【0087】(11) 樹脂成分と有機リン化合物との相溶性評価

樹脂成分をクロロホルムに溶解し、樹脂5重量%の溶液とした。次いで、各種有機リン化合物を混合し、ホットプレート上でフィルムを作製し、目視により相溶性を判定した。実施例、比較例は各成分として以下のものを用いた。

【0088】(イ) A成分

①ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)

ポリブタジエン〔(シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル1, 2結合重量比=95/2/3) (日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 122 OSL)〕を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

10.5重量%

74.2重量%

15.0重量%

0.27重量%

0.03重量%

製造した。即ち、上記製造条件において、ゴムとして、前記ポリブタジエン、またはスチレン-ブタジエンブロック共重合体〔スチレン/ブタジエン=40/60(重量比)、シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル1, 2結合重量比=37/50/13〕を用い、攪反数を変更することによりゴムの重量平均粒子径を制御し、 α -メチルスチレン2量体の量を変更することにより還元粘度を制御した。得られたHIPSを表1に示す。

【0090】

【表1】

項目	HIPS1	HIPS2	HIPS3	HIPS4	HIPS5
ゴム種	ポリブタジエン	スチレン-ブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン	スチレン-ブタジエン
ポリブタジエン/ゴム(重量比)	87.9/12.1	85/15	87.7/12.3	92/8	86/14
ポリブタジエンの還元粘度 η_{sp}/C	0.53	0.68	0.79	0.45	0.45
重量平均粒子径(μm)	1.53	0.34	1.25	2.0	0.2

【0091】②ゴム非変性スチレン系樹脂〔ポリスチレン(GPPS)〕

市販のポリスチレン(重量平均分子量27万、数平均分子量12万)〔旭化成工業(株)製〕(以後、GPPSと称する)を用いた。

(ロ) B成分

①高分子量PPEの製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPE-1と称する)。還元粘度 η_{sp} は0.55dl/gであった。

【0092】②低分子量PPEの製造

上記高分子量PPE-1の製造において、重合時間を90分に短縮すること以外、PPE-1と同一の実験を繰り返した。得られたポリフェニレンエーテルをPPE-*

*2と称する。還元粘度 η_{sp}/C は0.41dl/gであった。

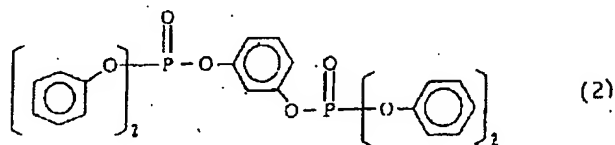
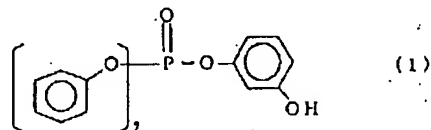
(ハ) C成分の有機リン化合物

①ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR-1)の製造

フェノール122.7重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部(モル比1.0)を加え、更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FR-1と称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー 東ソー(株)製、HLC-8020 移動相 テトラヒドロフラン)により分析したところ、化17の式(1)のジフェニルレゾルシニルホスフェート(以下TPP-OHと称する)と、トリフェニルホスフェート(以下TPPと称する)と、下記化17の式(2)の芳香族縮合リン酸エステル(以下TPPダイマーと称する)からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

【0093】

【化17】



【0094】②ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR-2)の製造

FR-1の製造において、レゾルシンの代わりに等モルのハイドロキノンを用いること以外、同様の実験を行な

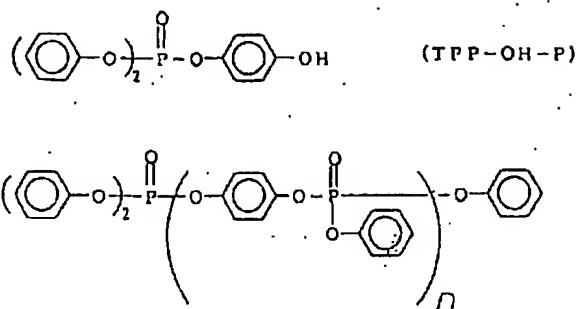
った。このようにして得られたリン酸エステル混合物をFR-2と称する。この混合物をGPCにより分析したところ、ジフェニルハイドロキノニルホスフェート(TPP-OH-Pと称する)、トリフェニルホスフェート

(TPP)、芳香族縮合リン酸エステル〔TPPダイマー(p)と称する〕、及び芳香族縮合リン酸エステル〔TPPオリゴマー(p)と称する〕からなり、重量比がそれぞれ64.6/12.4/17.0/6.0であ*

った。

【0095】

【化18】



【0096】(但し、 $n=1$: TPPダイマー(p)
 $n \geq 2$: TPPオリゴマー(p)と称する。)

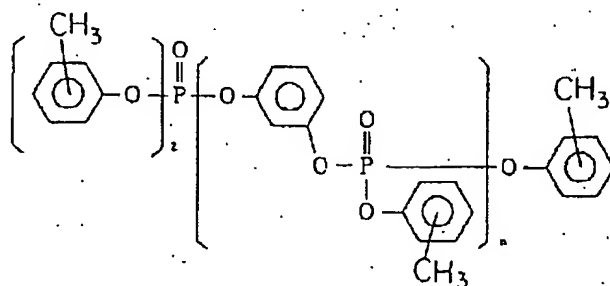
③ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR-3)の製造

FR-1の製造において、フェノールの代わりに等モルのクレゾールを用いること以外、同様の実験を行な

った。 ※OHと称する)、トリクレジルホスフェート(TCP)、芳香族縮合リン酸エステル〔TCPダイマーと称する〕、芳香族縮合リン酸エステル〔TCPオリゴマーと称する〕、及びレゾルシンからなり、重量比がそれぞれ52.2/11.2/32.1/3.1/1.4であ

【0097】

【化19】



【0098】(但し、 $n=1$: TCPダイマー
 $n \geq 2$: TCPオリゴマーと称する。)

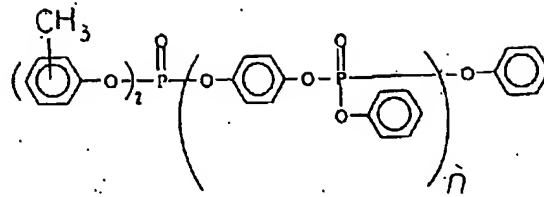
④ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR-4)の製造

FR-1の製造において、モル比2.0のフェノールの代わりにモル比1.0のフェノールとモル比1.0のクレゾールを、そしてレゾルシンの代わりに等モルの

40 り、フェニルクレジルヒドロキノニルホスフェート(CPQ-OHと称する)、ジクレジルフェニルホスフェート(DCP)、芳香族縮合リン酸エステル〔CPQダイマーと称する〕、芳香族縮合リン酸エステル〔CPQオリゴマーと称する〕、及びフェノールからなり、重量比がそれぞれ68.4/13.5/16.8/1.1/0.2であった。

【0099】

【化20】



【0100】(但し、 $n=1$: CPQダイマー
 $n \geq 2$: CPQオリゴマーと称する。)

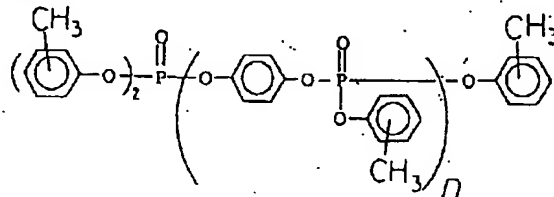
⑤ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル (FR-5) の製造

FR-1の製造において、モル比2.0のフェノールの代わりにモル比2.0のクレゾールを、そしてレゾルシンの代わりに等モルのヒドロキノンを用いること以外、同様の実験を行なった。このようにして得られたリン酸エステル混合物をFR-5と称する。この混合物を*

*GPCにより分析したところ、ジクレジルヒドロキノ
 10 ニルホスフェート (CQ-OHと称する)、トリクレ
 ジルホスフェート (TCP)、芳香族縮合リン酸エステル
 [CQダイマーと称する]、芳香族縮合リン酸エステル
 [CQオリゴマーと称する]、及びヒドロキノンから
 なり、重量比がそれぞれ65.4/12.4/19.8
 /1.3/1.1であった。

【0101】

【化21】



【0102】(但し、 $n=1$: CQダイマー
 $n \geq 2$: CQオリゴマーと称する。)

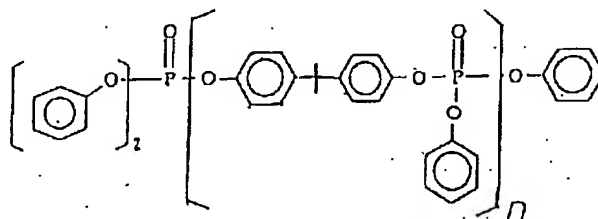
⑥ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル (FR-6) の製造

FR-1の製造において、レゾルシンの代わりに等モルのビスフェノールAを用いること以外、同様の実験を行
 30 なった。このようにして得られたリン酸エステル混合物
 をFR-6と称する。この混合物をGPCにより分析し
 たところ、ジフェニルビスフェノールAホスフェート (P※

※BP-OHと称する)、トリフェニルホスフェート (T
 PP)、芳香族縮合リン酸エステル [PBPダイマーと
 称する]、芳香族縮合リン酸エステル [PBPオリゴマ
 ーと称する]、及びビスフェノールAからなり、重量比
 がそれぞれ37.7/16.5/27.2/12.2/
 6.4であった。

【0103】

【化22】



【0104】(但し、 $n=1$: PBPダイマー
 $n \geq 2$: PBPオリゴマーと称する。)

⑦ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル (FR-7) の製造

FR-1の製造において、モル比2.0のフェノールの代わりにモル比2.0のキシレノールを、そしてレゾルシンの代わりに等モルのヒドロキノンを用いること以外、同様の実験を行なった。このようにして得られたリ
 50

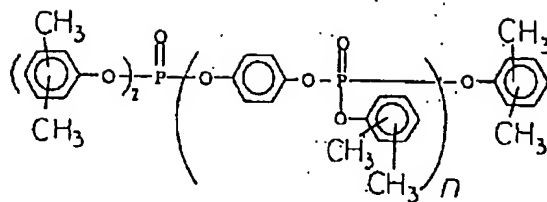
ン酸エステル混合物をFR-7と称する。この混合物を
 GPCにより分析したところ、ジキシレニルヒドロキノ
 ニルホスフェート (XQ-OHと称する)、トリキシ
 レニルホスフェート (TXP)、芳香族縮合リン酸エス
 テル [XQダイマーと称する]、芳香族縮合リン酸エス
 テル [XQオリゴマーと称する]、ヒドロキノン、及
 びキシレノールからなり、重量比がそれぞれ62.2/
 13.8/3.2/19.8/0.5/0.5であっ

た。

【0105】

* 【化23】

*



【0106】（但し、 $n=1$ ：XQダイマー
 $n \geq 2$ ：XQオリゴマーと称する。）

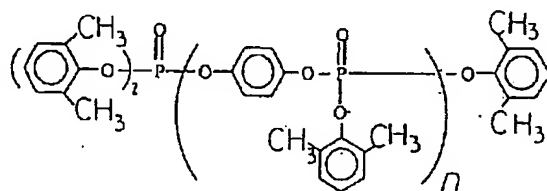
⑧ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル（FR-8）の製造

FR-1の製造において、モル比2.0のフェノールの代わりにモル比2.0の2,6-キシレノールを、そしてレゾルシンの代わりに等モルのハイドロキノンを用いること以外、同様の実験を行なった。このようにして得※20

※られたリン酸エステル混合物をFR-8と称する。この混合物をGPCにより分析したところ、ジ（2,6-キシレニル）ハイドロキノニルホスフェート（X26Q-OHと称する）、芳香族縮合リン酸エステル〔X26Qダイマーと称する〕、及びハイドロキノンからなり、重量比がそれぞれ72.1/26.3/1.6であった。

【0107】

【化24】



【0108】（但し、 $n=1$ ：X26Qダイマー
 $n \geq 2$ ：X26Qオリゴマーと称する。）

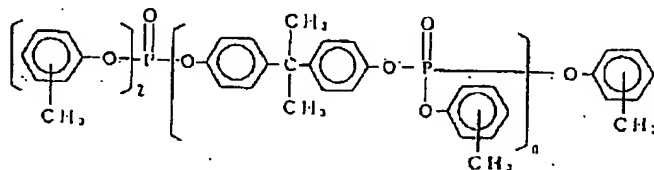
⑨ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル（fr-1）

市販の、ビスフェノールA由来の芳香族縮合リン酸エステル〔大八化学工業（株）製、商品名 CR741C（fr-1と称する）〕を用いた。

★【0109】また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、化25で表わされるTCP-AダイマーとTCP-Aオリゴマーとトリクレジルホスフェート（TCP）からなり、重量比でそれぞれ80.4/14.1/5.5であった。

【0110】

★ 【化25】



【0111】（但し、 $n=1$ ：TCP-Aダイマー
 $n \geq 2$ ：TCP-Aオリゴマーと称する。）

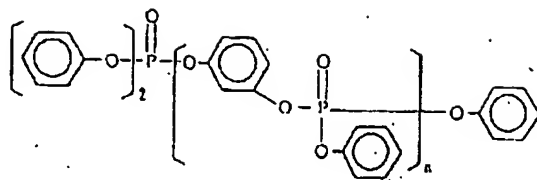
(10)ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル（fr-2）

市販の芳香族縮合リン酸エステル〔大八化学工業（株）製、商品名 CR733S（fr-2と称する）〕を用

いた。また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、化26で表わされるTPPダイマーとTPPオリゴマーからなり、重量比でそれぞれ65/35であった。

【0112】

【化26】



【0113】(但し、 $n=1$:TPPダイマー
 $n \geq 2$:TPPオリゴマーと称する。)

(11) ドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル〔トリフェニルホスフェート(TPP)〕

市販の芳香族リン酸エステル〔大八化学工業(株)製、商品名TPP(TPP称する)〕を用いた。

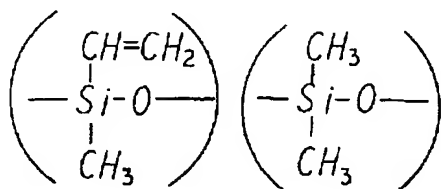
(二) E成分(難燃助剤)

①ビニル基含有シリコンオイル(SI)

市販の 下記の化27の式で示されるビニル基含有シリコンオイル〔信越化学工業(株)製 X-21-5833 ビニル基含有構造単位20モル% (SIと称する)〕を用いた。

【0114】

【化27】



【0115】②トリアジン骨格含有化合物

市販のメラミンシアヌレート〔日産化学(株)製、商品名MC610(以後、MCと称する。)]を用いた。

③フッ素系樹脂(PTFE)

火種の滴下の抑制剤として、市販のポリテトラフルオロエチレン〔三井デュポンフロロケミカル(株)製、商品名テフロン6J(PTFEと称する)〕を用いた。PTFEの添加方法については、PPE-MB/PTFE/EBS〔98/1/1(重量比)〕のマスターバッチを330℃で作製し、規定量になるように樹脂組成物に配合する方法により行なった。

【0116】(ホ) F成分(流動性向上剤)

①エチレンビスステアリン酸アミド(EBS)

市販のエチレンビスステアリン酸アミド〔花王(株)製商品名カオ-ワックスEB-FF(EBSと称する)〕を用いた。

【0117】

【化28】



【0118】(ヘ) H成分(スチレン系熱可塑性エラストマー)

①スチレン-ブタジエンブロック共重合体(TPE-1)

市販のスチレン-ブタジエンブロック共重合体〔スチレンブロック/ブタジエン由来ブロック=28/72(重量比) SBS型〔シェル社製 商品名カリフレックス TRKX65S(TPE-1と称する)〕を用いた。

②スチレン-ブタジエンブロック共重合体(TPE-2)

市販のスチレン-ブタジエンブロック共重合〔スチレン/ブタジエンブロックコポリマー(40/60重量比)旭化成工業(株)製〕を用いた。(TPE-2称する)

【0119】

【実施例 1~3 比較例 1~4】以下の組成物A、Bを、機械的に混合し、サイドフィード可能な二軸押出機(Werner Pfleiderer社製 ZSK-40mmΦ)を用い、熔融押出しを行なった。即ち、押出機の前段でPPE/GPPSを320℃で熔融し、後段で残りの成分をサイドフィードし、270℃、回転数295rpm、吐出量80kg/hで熔融混練した。

【0120】このようにして得られたペレットを射出成形機(東芝機械(株)製 型式IS80A)でシリンダー温度200℃、金型温度60℃の条件で試験片を作製し、各種物性評価を行なった。表2及び図2にその結果を示す。

組成物A : 表2記載の樹脂成分/FR-1/fr-1/MC/SI/TPE-2/EBS=100/16/15/7/1.5/4/2(重量比)

組成物B : 表2記載の樹脂成分/FR-1/fr-1/TPE-2/EBS=100/15/3/6/2(重量比)

表2及び図2によると、本発明の大粒子と小粒子からなるHIPSを用いた組成物は、剛性と衝撃強度、特に面衝撃強度が優れていることが分かる。また、本発明の組成物の中でもPPEの多い組成物(組成物BよりA)の方が面衝撃強度の向上効果が大きいことが分かる。

【0121】

【表2】

項目	比較例 1	実施例 1	比較例 2	実施例 2	比較例 3	実施例 3	比較例 4
樹脂組成物	A			B			
HIPS1(PBD 1.53μ)	37	26	18	0	32	16	0
HIPS2(SBR 0.34μ)	0	11	19	37	0	16	32
GPPS		37				49	
PPE-1		7				0	
PPE-2		19				19	
MFR (g/分)	23.1	22.4	24.2	24.9	19.7	21.4	22.4
アイソット衝撃強さ	5.0	5.0	5.3	4.1	5.3	6.0	5.0
面衝撃強さ	21.0	40.9	46.3	20.0	3.1	2.6	2.1
2mm厚							
1mm厚	5.8	8.8	7.5	5.3	-	-	-
kg/cm							
引張強さ	306	320	320	330	375	392	399
kg/cm ²							
引張伸び	12	11	9	6	11	11	6
%							
曲げ強さ	488	502	505	515	592	614	620
kg/cm ²							
曲げ弾性率	22000	22500	22500	22600	25900	26500	27000
kg/cm ²							
ヒカット軟化温度	95.1	95.0	94.4	94.4	94.4	93.9	93.8
℃							
融性	2.1	1.9	2.0	5.1	7.6	10.2	13.2
平均溶融時間(秒)							
最大溶融時間(秒)	3.5	3.2	3.9	8.4	18.4	28.6	38.6
滴下本数(10本中)	0/10	0/10	0/10	4/10	4/10	4/10	4/10
UL94判定	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-2	HB *

* PBD : ハインス ポリアタジエン SBR : スチレン-ブタジエンゴム
 HB : UL-94に準拠した難燃性評価法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも属さないランクを示す。

樹脂組成物 A : スチレン系樹脂/PPE系樹脂/FR-1/f-1/MC/SI/TPE-2/EBS
 74 26 16 15 7 1.5 4 2

樹脂組成物 B : 81 19 15 3 0 0 6 2

[0122]

【実施例 4、5 比較例 5～14】表3記載の樹脂成分(HIPS/GPPS/PPE)/FR-1/MC/EBSを、それぞれ100/26/15/2(重量比)で、機械的に混合し、実施例1と同一の実験を繰り返した。表3及び図3にその結果を示す。表3及び図3によると、本発明の大粒子と小粒子からなるHIPSを用いた組成物は、流動性と衝撃強度のバランス特性が優

れていることが分かる。また、小粒子HIPS単独の衝撃強度は低い、それにPPEを添加すると著しく向上する。PPEを添加することにより、組成物が延性的になり、小粒子HIPSでも強度が発現することが分かる。

40 [0123]

【表3】

例	樹脂成分							MFR	アイソット 衝撃強さ	ビカット 軟化温度	曲げ弾性率		
	HIPS						GP PS					PPE -1	
	No	ゴム種	ゴム%	ゴム粒 径 μ	ηSP/C	量							
比較例5	HIPS 3	PBD	12.3	1.25	0.79	100	0	0	g/10分	kgcm/cm	℃	kg/cm2	
比較例6	HIPS 4	PBD	8.0	2.0	0.45				15.7	7.7	105.1	21000	
比較例7	HIPS 5	SBR	14.0	0.2	0.45				24.0	2.1	105.2	21000	
比較例8	HIPS 3	PBD	12.3	1.25	0.79	63	11	26	3.9	7.8	100.6	19000	
比較例9	HIPS 4	PBD	8.0	2.0	0.45				7.8	5.2	100.4	20000	
比較例10	HIPS 5	SBR	14.0	0.2	0.45				7.8	6.9	101.5	21000	
比較例11	HIPS4/HIPS3 = 63/0								7.8	5.2	100.4	19500	
比較例12	2.0μ 1.25μ 44/19								5.6	6.4	100.7	20000	
比較例13	33/30								4.9	7.0	101.8	20000	
比較例14	HIPS5/HIPS3 = 63/0								7.8	6.9	101.5	19500	
実施例4	0.2μ 1.25μ 44/19								6.2	7.5	101.4	21000	
実施例5	33/30								4.8	8.0	101.9	22000	

PBD : ハイシス ポリアタジエン SBR : スチレン-ブタジエンゴム

樹脂組成物 : スチレン系樹脂/PPE-1 /PR-1 /MC/EBS
74 26 26 15 2

【0124】

【実施例 6~17】実施例1において、樹脂組成物 20
を、HIPS-1/HIPS-2/GPPS/PPE-
1/PPE-2/表4記載の有機リン化合物/MC/P
TFE/EBS=32/31/11/19/7/26/
6/0.07/2 (重量比)に変更すること以外、実施
例1と同様の実験を繰り返した。表4、5及び図1にそ
の結果を示す。

【0125】表4及び図1によると、ヒドロキシル基含
有リン酸エステルを有機リン化合物として用いた場合に
は、成形加工流動性、耐熱性、及び衝撃強さのバランス
特性が優れていることが分かる。ここで、ヒドロキシル 30
基を含有することにより、樹脂成分として特にスチレン
系樹脂、またはポリフェニレンエーテルを用いた場合、
両者の間に部分相溶性が発現する。この部分相溶性の指
標として、樹脂成分と(C)成分との溶解性パラメータ
- (Solubility Parameter: SP
値)の差ΔSP値及び樹脂成分と有機リン化合物からな
るフィルムの目視判定を用いた(図1参照)。

【0126】即ち、樹脂成分(HIPS/GPPS/P
PE)のSP値が10.1であり、一方、(C)成分中
のヒドロキシル基含有リン酸エステル(TPP-O 40

H)、TPP、TPPダイマー、TPPオリゴマー、T
CP、TCP-A-ダイマー、TCP-A-オリゴマー
のSP値が、それぞれ12.3、10.7、11.1、
11.1、10.5、9.3、9.4であり、ΔSP値
はそれぞれ、2.2、0.6、1.0、1.0、0.
4、0.8、0.7である(図1参照)。

【0127】ここで、ΔSP値が約1以下の場合には、
完全相溶性を呈し、流動性は向上するが、耐熱性は低下
する。ところが、TPP-OHのようにΔSP値が1.
5~2.5の場合には、部分相溶性を呈する。その結
果、成形加工時には、可塑性を促進し、流動性向上剤と
して作用し、一方、成形体としての使用時には両者の部
分相溶性のために上記リン酸エステルがやや相分離する
ことにより耐熱性が向上すると推察される。

【0128】また、表5に記載したように上記ΔSP値
1.0以下の場合には、完全相溶性であり、有機リンの比
較的高添加量領域まで透明なフィルムが得られるが、Δ
SP値が1.5を越えると相溶性が低下してフィルムが
白濁する。この事実は、前述のSP値での解釈と対応す
る。

【0129】

【表4】

例	(B) 有機リン化合物		燃焼性 1/8 インチ			MFR g/10 分	アイソット 衝撃強 さ kgcm/cm	ビカット 軟化温度 ℃
	ヒドロキシル基 含有	ヒドロキシル基 非含有	平均燃炎 時間(秒)	火種 の 下	UL 94 判定			
実施例 6	26 FR-1	0	4.9	無	V-0	10.3	8.5	98.1
実施例 7	26 FR-2	0	4.0	無	V-0	10.3	9.7	102.0
実施例 8	26 FR-3	0	5.8	無	V-1	9.7	8.0	95.3
実施例 9	26 FR-4	0	5.1	無	V-1	9.6	6.4	94.5
実施例 10	26 FR-5	0	5.7	無	V-1	9.1	7.1	95.5
実施例 11	26 FR-6	0	8.2	無	V-1	9.5	5.7	93.7
実施例 12	26 FR-7	0	6.8	無	V-1	8.1	7.4	94.3
実施例 13	26 FR-8	0	7.4	無	V-1	7.2	5.7	94.0
実施例 14	13 FR-1	13 fr-1	4.3	無	V-0	8.3	7.4	96.7
実施例 15	0	26 fr-1	4.9	無	V-0	7.3	4.3	95.8
実施例 16	0	26 fr-2	4.5	無	V-0	8.7	4.7	90.5
実施例 17	0	26 TPP	3.1	無	V-0	18.8	6.3	82.6

(A) ゴム変性スチレン系樹脂 (B) ホリフェニレンエーテル (C) (E) 難燃助剤 (F) 流動性向上剤

樹脂組成物 : HIPS1/HIPS2/GPPS/PPE-1/PPE-2/有機リン化合物/MC/PTFE/EBS
(重量比) 32 31 11 19 7 26 6 0.07 2

樹脂成分 100重量部

【0130】

* * 【表5】

樹脂組成物		目視による相溶性の判定			
樹脂成分	有機リン化合物	FR-1	fr-2	fr-1	TPP
	有機リン化合物SP値 樹脂成分SP値 ΔSP値	12.3 (TPP-OH) 10.1 2.2	11.1 (TPP-947-) 10.1 1.0	9.3 (TCP-A-947-) 10.1 0.8	10.7 (TPP) 10.1 0.6
	重量比				
100	0	◎	◎	◎	◎
90	10	△	◎	◎	◎
80	20	△~×	○	◎	◎
60	40	×	△	△	○
40	60	×	×	△~×	△
20	80	×	×	×	△
0	100	◎	◎	◎	◎

樹脂成分 : HIPS1/HIPS2/GPPS/PPE-1/PPE-2=32/31/11/19/7

◎ : 透明 ○ : わずかに白濁 △ : 少し白濁 △~× : かなり白濁
× : 白濁 ×× : 白濁し、相分離

【0131】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、従来のものと比べ、衝撃強度と剛性が著しく高く、かつ難燃性、耐熱性、及び流動性の優れたスチレン系樹脂組成物である。この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

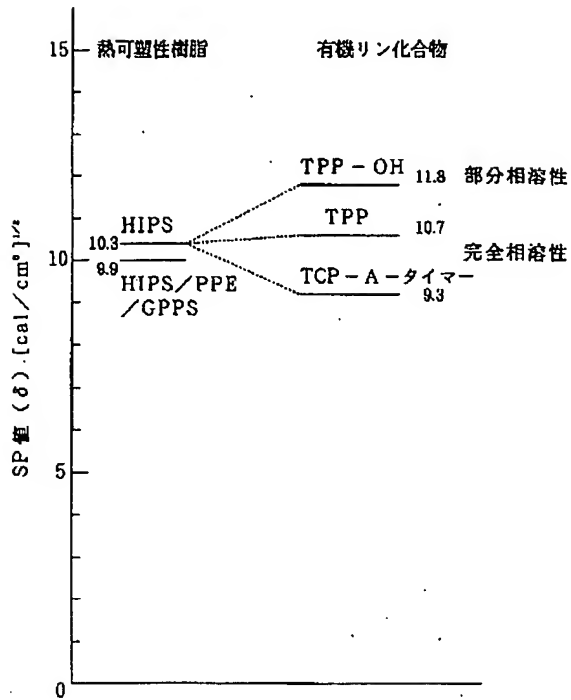
【図面の簡単な説明】

【図1】表4及び表5に記載の熱可塑性樹脂と有機リン化合物のFedors式により算出されたSP値（溶解性パラメーター）を示した図である。

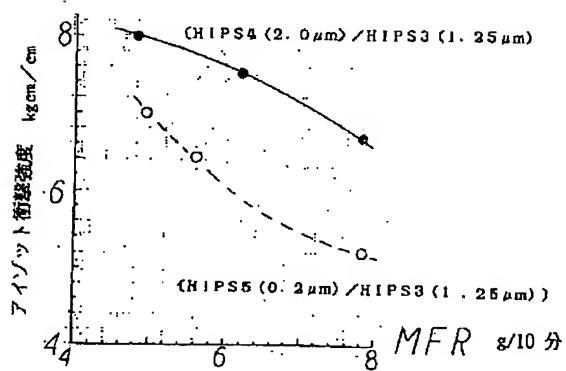
【図2】比較例1、2、実施例1、2のHIPS2（0.34μm）/HIPS1（1.53μm）の組成比と、面衝撃強度（kg/cm²（2mm厚））と曲げ弾性率（kg/cm²）との関係を示した図である。

【図3】 比較例11~13 (HIPS4 (2.0 μ m) / HIPS3 (1.25 μ m)) と、比較例14、実施例4、5 (HIPS5 (0.2 μ m) / HIPS3 (1.25 μ m))

【図1】



【図3】



(1.25 μ m)) のMFRとアイゾット衝撃強度との関係を示した図である。

【図2】

